

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 90106829.6

⑤① Int. Cl. 5: G03F 7/095, G03F 7/20

②② Anmeldetag: 10.04.90

③③ Priorität: 24.04.89 DE 3913467

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.90 Patentblatt 90/44

⑤④ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

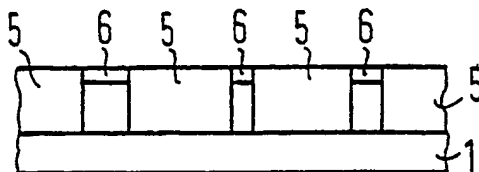
⑦① Anmelder: Siemens Aktiengesellschaft  
Wittelsbacherplatz 2  
D-8000 München 2(DE)

⑦② Erfinder: Sezi, Recal, Dr.-Ing.  
Weiherstrasse 14  
D-8551 Röttenbach(DE)  
Erfinder: Leuschner, Rainer, Dr. rer. nat.  
Buchenweg 2  
D-8521 Grossenseebach(DE)  
Erfinder: Sebald, Michael, Dr. rer. nat.  
Kirchensteig 3  
D-8521 Hessdorf(DE)  
Erfinder: Birkle, Siegfried, Dr. rer. nat.  
Veit-Stoss-Strasse 46  
D-8552 Höchststadt(DE)  
Erfinder: Ahne, Hellmut, Dr.  
Heldeweg 7  
D-8551 Röttenbach(DE)

⑤④ Vereinfachtes Mehrlagenphotoresistsystem.

⑤⑦ Zur Erzeugung einer hochaufgelösten Photoresiststruktur wird ein vereinfachtes Mehrlagensystem vorgeschlagen, bei dem in einer Photolackschicht durch eine erste strukturierende Belichtung mit niedriger Lichtintensität und eine darauf folgende chemische Behandlung eine interne Maske für eine zweite Flutbelichtung gebildet wird. In den zuerst belichteten Bereichen wird durch Behandlung mit einem UV-Lichtabsorber eine Lichtundurchlässigkeit für die zweite Belichtung erreicht, während durch Behandlung mit einer multifunktionellen Komponente eine Vernetzung des Basispolymers erreicht wird, die diese Bereiche gegenüber den im abschließenden Entwicklungsschritt eingesetzten Entwickler unlöslich macht. Das insgesamt einfach durchzuführende Verfahren erlaubt die Herstellung hochaufgelöster Photolackstrukturen mit senkrechten Flanken und hohem Aspektverhältnis.

**FIG 3**



## Vereinfachtes Mehrlagenphotoresistsystem.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer hochauflösenden Resiststruktur.

Die Produktion höchstintegrierter Bauelemente in der Mikroelektronik stellt zunehmende Anforderungen an Photoresistsysteme. Durch stetige Steigerung der Integrationsdichte bei integrierten Schaltungen müssen auch die auf bzw. in den Schaltungen enthaltenen Strukturen stetig verkleinert werden. Dazu sind entsprechende Photoresistsysteme erforderlich. Neben der Verwendung von Bestrahlungsquellen, wie zum Beispiel Röntgenstrahlen oder Elektronenstrahlen, wird bei einer Photostrukturierung mit Licht eine möglichst kurze Wellenlänge angestrebt. Gängige Lichtquellen zeigen im kurzwelligen Bereich jedoch eine im Vergleich zur verbrauchten Energie geringe Lichtausbeute. Um bei der Photostrukturierung trotzdem einen gleichbleibenden Durchsatz bei entsprechend hoher Qualität zu erhalten, müssen die Photoresists in ihrer Empfindlichkeit verbessert werden. Da die Verkleinerung der vertikalen Strukturdimensionen nicht mit der Verminderung der lateralen Strukturdimensionen Schritt hält, treten als weiteres Problem höhere Aspektverhältnisse auf. Das heißt, daß zum Beispiel das Verhältnis von Tiefe zu Breite eines Grabens einen so hohen Wert annimmt, daß ein derartiger Graben nahezu senkrechte Flanken aufweisen muß. Daher müssen auch Entwicklungsfähigkeit, Auflösung und Kontrast der Photoresists verbessert werden.

Dient ein Photoresist zur Strukturierung eines Substrates mit ebener Oberfläche, so genügt es bei ausreichender Ätzresistenz des Photoresists, diesen in einer so dünnen Schicht aufzubringen, deren Dicke geringer ist als die Fokustiefe der Belichtungsstrahlung. Diese mit der Wellenlänge des zur Belichtung verwendeten Lichts kleiner werdende Fokustiefe bezeichnet den Entfernungsspielraum zu der zur Abbildung verwendeten Optik, innerhalb der aus physikalischen Gründen eine gute Auflösung erzielt werden kann.

Schwierigkeiten treten dann auf, wenn über einer unebenen Substratoberfläche oder über Substratstufen die Schichtdicke eines Photoresistfilms notgedrungen zunehmen muß. Neben der mangelnden Fokustoleranz treten dort zusätzliche Unschärfen durch Reflexionen an den Kanten von Substratstufen auf. Dieses Streulicht führt zu ungewollter Belichtung von benachbarten Bereichen der Resistschicht. Man erhält eine schlechtere Auflösung und einen schlechteren Kontrast.

In der sogenannten Zweilagentechnik wird ein Substrat mit unebener Oberfläche zunächst mit einer planarisierenden Hilfsschicht aus einem optisch dichten filmbildenden Resist versehen. Darüber wird eine dünne Schicht eines normal photostrukturierbaren Resists aufgebracht und ganz normal strukturiert. In einem zusätzlichen Arbeitsschritt wird die Struktur der oberen Photoresistschicht durch ein anisotropes Ätzverfahren auf die darunterliegende Hilfsschicht übertragen. Dadurch können zwar hochauflösende Resiststrukturen erzeugt werden, doch ist das Verfahren technisch aufwendiger und erfordert außerdem einen höheren Kosten- und Zeitaufwand als entsprechende Einlagen-Resistsysteme.

Mit einer Zwischenform von Ein- und Zweilagentechnik wird versucht, die Eigenschaften von Zweilagensystems durch besondere Maßnahmen auf Einlagenresists zu übertragen. In einem Artikel von F. A. Vollenbroek et al in der Zeitschrift Microel. Engin. 6, Seite 495 (1987) wird zum Beispiel ein solches als built in mask (= bim) bezeichnetes System beschrieben. Hierbei wird einem kommerziellen Positivresist auf Novolak/Chinonazid-Basis ein Triazin beigemischt, welches nach strukturierender Belichtung und nachfolgender Temperaturbehandlung einen stark absorbierenden Azofarbstoff erzeugt. Durch anschließende Flutbelichtung und Entwicklung wird ein negatives Bild erhalten. Nachteilig an diesem System ist jedoch, daß bei der Temperaturbehandlung die Löslichkeit der im ersten Schritt unbelichteten Bereiche herabgesetzt wird, so daß diese schwer entwickelbar sind. Auch die Absorptionszunahme durch den entstandenen Farbstoff erfolgt nicht in einem solchen Umfang, daß eine optimale Auflösung erreicht wird. Dies wird auf unkontrollierte Nebenreaktionen zurückgeführt.

Ein weiteres Einlagenresistsystem, welches in seinen Eigenschaften einem Mehrlagensystem angenähert ist, ist in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 251 241 beschrieben. Hierbei wird ein Resist, welcher aus Poly(t-Butoxy-Carbonyloxystyrol) und einem Säurebildner besteht mit sehr geringer Intensität im tiefen UV-Bereich belichtet. Die Energie der Belichtung ist gerade ausreichend, um in den obersten Schichtbereichen des Photoresists eine Photoreaktion zu erzeugen. Nach einer Temperaturbehandlung wird der Resist im Vakuum bei erhöhter Temperatur mit einem Amin und Phenylisocyanat behandelt. Nach der Entfernung von Phenylisocyanat und dem Amin wird der Resist unter reduziertem Druck erneut für mehrere Minuten auf ca. 130 bis 135 °C erwärmt, um nicht reagiertes Amin oder Isocyanat zu entfernen. In den belichteten Bereichen ist somit ein Urethan entstanden, welches stark im tiefen UV-Bereich (240 bis 260 nm) absorbiert und bei einer anschließenden Flutbelichtung (bei 254 nm) als Kontaktmaske fungiert. Nach erneuter Wärmebehandlung und Entwicklung werden negative Muster erhalten. Dieses Verfahren erfordert eine Vielzahl zusätzlicher Schritte, die unter anderem wegen des nötigen Vakuums kompliziert sind und einen hohen Zeitaufwand erfordern. Außerdem ist der Umgang mit dem hydrolyseempfindlichen und

giftigen Phenylisocyanat nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Erzeugen einer hochaufgelösten Resiststruktur anzugeben, welches eine verbesserte Einlagentechnik darstellt, auf gängigen und einfachen Vorrichtungen durchzuführen ist und außerdem die aufgeführten Nachteile der bekannten "vereinfachten" Mehrlagensysteme vermeidet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, welches erfindungsgemäß die Merkmale des Patentanspruchs 1 aufweist. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber der Einlagentechnik lediglich zwei weitere Schritte auf. Diese beinhalten einfache Maßnahmen, die auf vorhandenen Vorrichtungen problemlos durchzuführen sind. So kann die Behandlung im Verfahrensschritt c) bei Raumtemperatur und auch bei Normaldruck durchgeführt werden. Das Agens kann in wäßriger Phase eingesetzt werden und ist somit nicht hydrolyseempfindlich. Daher kann der Schritt c) auch in einem offenen System durchgeführt werden. Außerdem ist die Dauer der strukturierenden Belichtung (Verfahrensschritt b)) deutlich gegenüber dem Einlagenverfahren verkürzt. Da die strukturierende Belichtung üblicherweise in einem kostenintensiven Waferstepper durchgeführt wird, verkürzen sich auch dessen Belegungszeiten. Diese Belichtung wird für jeden Wafer einzeln durchgeführt und trägt daher nicht unerheblich zur gesamten Verfahrensdauer bei. Die Flutbelichtung hingegen ist technisch weniger aufwendig als eine strukturierende Belichtung und bringt daher eine zusätzliche Zeit- und Kostenersparnis. Durch die Behandlung mit einer multifunktionalen Komponente im Verfahrensschritt c) wird die Photolackschicht in den belichteten Bereichen vernetzt und somit gegenüber dem Entwicklungsverfahren (Verfahrensschritt f)) unlöslich. Dadurch wird der erzielbare Kontrast des gesamten erfindungsgemäßen Verfahrens verbessert, da sowohl Unlöslichkeit in den zunächst belichteten Bereichen als auch verbesserte Löslichkeit (durch die Flutbelichtung) in den übrigen Bereichen erzeugt wird. So werden die steilen Flanken der erzeugten Resiststruktur ermöglicht, die wie bereits erwähnt, die Voraussetzung für ein größeres Aspektverhältnis und somit eine höhere Integrationsdichte sind.

Das in Schritt c) verwendete Agens kann eine Lösung oder Emulsion sein, wobei das Lösungsmittel zumindest Wasser enthält und die anderen Lösungsmittelkomponenten mit Wasser mischbar sind. Doch auch Wasser allein ist möglich. Vorteilhafterweise stellt das Agens jedoch eine wäßrig-alkoholische Lösung dar. Der Umgang mit dieser kann dabei im offenen System erfolgen. Es ist also keine Schutzgasatmosphäre erforderlich, da das Agens bezüglich des Luftsauerstoffs und der Luftfeuchtigkeit unempfindlich ist. Bei Raumtemperatur und Normaldruck kann die Behandlung daher in einem üblichen Sprüh-, Puddle- oder Tauchentwickler durchgeführt werden. Dies sind einfache Apparaturen, die bei einer Behandlungsdauer von maximal einigen Minuten einen hohen Durchsatz an zu behandelnden Wafern bzw. Substraten erlauben.

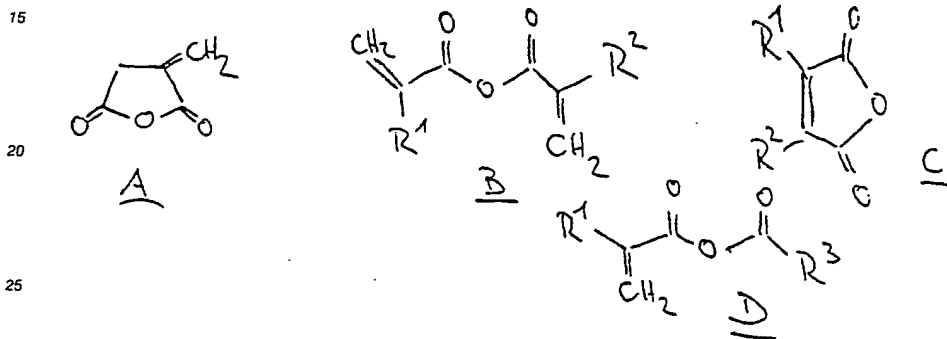
Die Spezifität der Behandlung gemäß Verfahrensschritt c) beruht auf dem durch die Belichtung hervorgerufenen Polaritätswechsel. Dieser beruht auf einer chemischen Veränderung der photoaktiven Komponente, die zusammen mit einem nahezu beliebigen Basispolymer den Positivphotolack bildet. Im Urzustand sind sowohl Basispolymer als auch photoaktive Komponente hydrophob und verhindern so den Angriff einer polaren Lösung oder Emulsion, insbesondere auf wäßriger Basis, in der das Agens oder Entwickler vorliegen. Bei der Belichtung erfährt die photoaktive Komponente eine photochemische Veränderung, in deren Folge polare Gruppen entstehen, die die photoaktive Komponente hydrophil machen. Diese Eigenschaft wird dabei auf die gesamte Photolackschicht bzw. deren belichtete Bereiche übertragen. So ist es dem UV-Lichtabsorber möglich, in diese hydrophilen Bereiche einzudiffundieren. Vorteilhafterweise weist diese Komponente zumindest eine reaktive Gruppe auf, die sie zu einer chemischen Anbindung an eine Komponente des Photolacks befähigt. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weist der UV-Lichtabsorber mindestens zwei reaktive Gruppen auf, die ihn zu einer Vernetzung des im Photolack enthaltenen Basispolymers befähigen. Somit sind sowohl UV-absorbierende als auch vernetzende Komponenten in einer einzigen Verbindung realisiert. Die Anbindung einzelner Komponenten erfolgt dabei vorzugsweise an das Basispolymer, kann aber auch an die photoaktive Komponente vorgenommen werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß im Photolack nach der Belichtung reaktive Gruppen vorhanden sind, die eine Anbindung weiterer Komponenten gestatten.

Die Auswahl der reaktiven Gruppen an der oder den Komponenten des Agens ist selbstverständlich von der Auswahl des Photolacks abhängig, während die Auswahl des UV-Lichtabsorbers, des Basispolymers und der photoaktiven Komponente von der Wellenlänge des zur Belichtung verwendeten Lichts eingeschränkt wird. Das Basispolymer muß gegenüber der Belichtung hinreichend transparent sein. Insbesondere für kürzerwelliges Licht, z.B. tiefes UV-Licht von 240 bis 280 nm, ist dies von Bedeutung, da die meisten Polymere in diesem Bereich eine erhöhte Absorption zeigen. Die photoaktive Komponente muß mit der Wellenlänge des zur Belichtung verwendeten Lichts korrelieren und gut ausbleichen. Das heißt, daß deren Absorption während der Belichtung auf einen möglichst niedrigen Wert abnimmt. Der UV-Lichtabsorber dagegen soll für eben dieses Licht eine hohe Absorption zeigen, um nach der chemischen Anbindung in

den zuerst belichteten Bereichen während der Flutbelichtung tieferliegende Schichtbereiche vollständig abzuschatten.

Um die durch physikalische Gesetzmäßigkeiten vorgegebene Auflösungsgrenze von photolithographischen Verfahren weiter zu steigern, ist bei der Belichtung ein Übergang zu Licht im tiefen UV-Bereich nötig. Hinreichend transparent für tiefes UV-Licht von 240 nm und mehr sind zum Beispiel Polymere und Copolymere Anhydrid- und/oder Epoxidmonomeren. Bevorzugte Basispolymere für den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Positivphotolack enthalten also deren Funktionen als reaktive Gruppen. Die Anhydridfunktionen können dabei cyclisch oder linear sein und sowohl in der Haupt- als auch in einer Seitenketten des Basispolymeren enthalten sein.

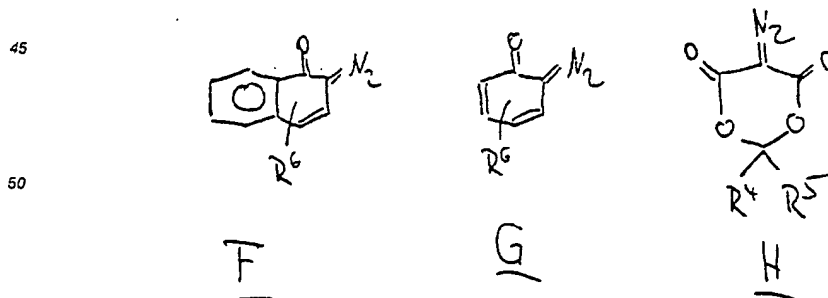
Gut zugänglich sind Basispolymere, die durch Polymerisation oder Copolymerisation von olefinisch ungesättigten cyclischen Carbonsäureanhydriden erhalten werden. Beispiele für solche Monomere stellen die im folgenden angegebenen Strukturen A,B,C oder D dar,



wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  für H oder Alkyl stehen und  $\text{R}^3$  einen Alkyl oder Arylrest darstellt. Auch Copolymerisation mit anderen Monomeren ist möglich, wobei jedoch der Anteil des Anhydridfunktionen tragenden Monomers zwischen 1 und 100 Prozent eingestellt wird.

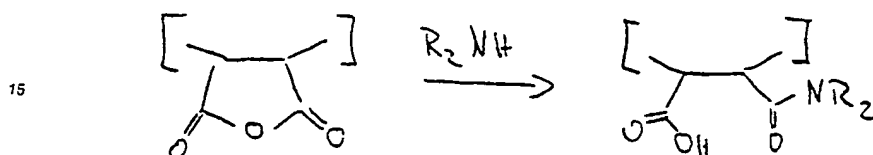
Vorteilhaft und gut zugänglich ist ein Basispolymer, das zu 10 bis 55 Mol-Prozent aus Maleinsäureanhydridmonomeren abgeleitet ist und beispielsweise als Copolymer mit Styrol eingesetzt wird.

Geeignete photoaktive Komponenten sind in ausreichender Anzahl bekannt. Gut geeignet sind Chinondiazide, die zum Beispiel einer der angegebenen Strukturformeln F, G oder H gehorchen oder von dieser abgeleitet sind,



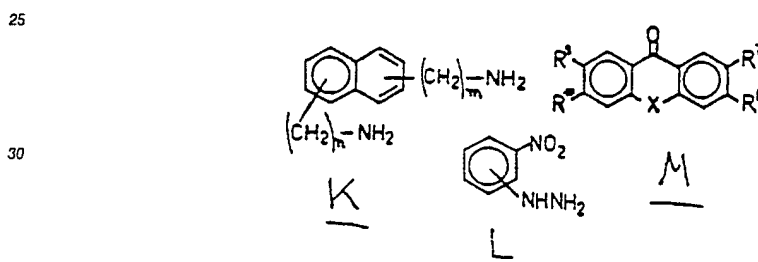
wobei  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für einen beliebigen organischen Rest stehen,  $\text{R}^5$ - $\text{SO}_3\text{R}$  oder  $\text{CO}_2\text{R}$  bedeuten kann, und R für Alkyl, Aryl, Halogenalkyl, Halogenaryl oder Halogen steht. Die vollständige

chemische Struktur einer photoaktiven Komponente ist dabei auf das verwendete entsprechende Basispolymer abgestimmt. Ausgehend zum Beispiel von den mit reaktiven Carbonsäure- bzw. Sulfonsäurederivaten substituierten Chinondiaziden sind deren Umsetzungsprodukte mit aromatischen oder aliphatischen Hasen Verbindungen wie Alkoholen, Phenolen und Aminen bevorzugt. Gut geeignet in Verbindung mit maleinsäurehaltigen Basispolymeren ist der 4 Sulfonsäureester von Naphthochinondiazid mit mehrwertigen Phenolen, beispielsweise mit Bisphenol A. Ein auf einen derartigen Photolack abgestimmtes Agens weist bevorzugt Komponenten auf, welche als reaktive Gruppen primäre oder sekundäre Aminofunktionen tragen. Für die multifunktionelle Komponente sind neben der Aminogruppe auch OH-Gruppen geeignet. Durch Angriff einer Aminogruppe wird zum Beispiel der Ring einer cyclischen Anhydridgruppe geöffnet, wobei gemäß der Gleichung



20 eine Amidocarbonsäure gebildet wird, die ihrerseits nun mit weiteren funktionellen Gruppen zu reagieren vermag.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Agens zumindest eine Komponente, welche einer der folgenden allgemeinen Strukturen K, L oder M gehorcht



wobei m und n ganze Zahlen mit 0 m, n 10 darstellen, R7 und R8 für H oder eine elektronenziehende Gruppe wie -NO<sub>2</sub> oder -COOR stehen, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - NH<sub>2</sub> bedeuten und X für -S-, -NH-, CH<sub>2</sub>-, oder -O- steht.

40 Neben der bevorzugten Verwendung des Agens in flüssiger Phase kann im Rahmen der angegebenen chemischen Parameter auch eine Gasphasenbehandlung gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, durchgeführt werden.

45 Im folgenden wird für ein Ausführungsbeispiel die Zusammensetzung eines Positivphotolackes und eines für diesen Photolack geeigneten Agens angegeben und deren Verwendung in einem Ausführungsbeispiel und den dazugehörigen vier Figuren näher erläutert. Die Figuren zeigen im schematischen Querschnitt einzelne Verfahrensstufen bei der Herstellung einer Photoresiststruktur auf einem Substrat gemäß der Lehre der Erfindung.

50 Photolackzusammensetzung:

Ein zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneter Positivphotolack enthält zum Beispiel 16 Gewichtsteile eines Basispolymeren, welches ein Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid ist und durch radikalische Polymerisation der beiden Monomeren erhalten wird. Als photoaktive Komponente wird der Diester des Bisphenol A mit Naphthochinondiazid-4-sulfonsäure gewählt und davon 4 Gewichtsteile zusammen mit dem Basispolymer in 80 Gewichtsteilen 2-Methoxy-1-propylacetat gelöst.

Zusammensetzung des Agens:

Eine geeignete Lösung für einen UV-Lichtabsorber/Vernetzer besteht aus 4 Gewichtsteilen 1-Naphthylamin, 76 Gewichtsteilen Isopropylalkohol, 0,8 Gewichtsteilen 3-(Aminomethyl) benzylamin, 1,2 Gewichtsteilen Triethylamin und 18 Gewichtsteilen Wasser. Anstelle von 1-Naphthylamin können auch andere Absorber, wie zum Beispiel 4-Nitrophenylhydrazin usw., jedoch in anderen Konzentrationsverhältnissen verwendet werden.

10 Ausführungsbeispiel:

Figur 1: Auf einem drei Zoll Siliziumwafer wird die oben angegebene Photolacklösung aufgeschleudert. Nach Trocknung bei 110 ° auf der Hotplate beträgt die Schichtdicke des Photolacks 2 1,0 µm. Durch eine Maske wird der so beschichtete Wafer nun mit 20 bis 30 mJ/cm² und einer Wellenlänge von 249 nm kontaktbelichtet (siehe Pfeile 3).

Figur 2 zeigt die Anordnung nach der Kontaktbelichtung. Durch photochemische Reaktion der photoaktiven Komponente sind die belichteten Bereiche 4 in der Photolackschicht 2 hydrophiliert. Bei der anschließenden ca. 6 minütigen Behandlung mit einem Agens (siehe angegebene Lösung) können nun die polaren Komponenten des Agens, der UV-Lichtabsorber und der Vernetzer in diese Bereiche 4 der Photolackschicht 2 eindiffundieren und aufgrund ihrer reaktiven Gruppen mit dem Basispolymer des Photolacks reagieren. Das substituierte Benzylamin, welches zwei reaktive Aminogruppen aufweist, bewirkt dabei eine Vernetzung der Basispolymeren des Positivphotolacks in den belichteten Bereichen 4, in denen sich auch der UV-Lichtabsorber über seine reaktive Gruppe an das Basispolymer chemisch anbindet. Zur Entfernung des restlichen Agens wird der Wafer mit Isopropanol gespült und für kurze Zeit erneut bei 110 °C getrocknet. Anschließend wird die Photolackschicht 2 erneut im Wellenlängenbereich von etwa 240 bis 250 nm mit einer Dosis von 160 mJ/cm² flutbelichtet.

Figur 3: Die aus den belichteten Bereichen 4 hervorgegangenen, mit UV-Lichtabsorber und Vernetzer behandelten oberflächennahen Bereiche 6 der Photolackschicht 2 bewirken bei der Flutbelichtung eine Abschattung der darunter liegenden Teile der Photolackschicht 2 gegen die zur Flutbelichtung verwendete Strahlung. Lediglich in den benachbarten, nicht von den Bereichen 6 abgedeckten Zonen 5 der Photolackschicht 2 hat bei der Flutbelichtung eine chemische Reaktion der photoaktiven Komponente stattgefunden. Diese Zonen 5 werden im nun folgenden Entwicklungsvorgang einem Angriff des Entwicklers zugänglich. Dazu wird ein Gewichtsteil des käuflichen Entwicklers AZ 400 K (Firma Hoechst) mit fünf Teilen Wasser verdünnt und mit 0,5 Gewichtsteilen Ammoniak versetzt.

In Figur 4 sind die so erzeugten Photolackstrukturen dargestellt. Die Vernetzung des Basispolymers in den Bereichen 6 verhindert einen Angriff des Entwicklers auf diese, während die darunterliegenden Schichtteile nicht belichtet und da her hydrophob sind. Lediglich im Bereich der Zonen 5 wird der belichtete Photolack durch den Entwickler entfernt. Die entstehenden Strukturen weisen senkrechte Flanken auf.

Mit diesem willkürlich herausgegriffenen Ausführungsbeispiel, das nur eine von vielen Möglichkeiten zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt, werden die Vorteile dieses Verfahrens deutlich. Zur Erzeugung hochauflöster Photoresiststrukturen, die mit einem hohen Aspektverhältnis dargestellt werden können, ist nur noch eine Photolackschicht erforderlich. Mittels einfacher Verfahrensschritte wird in oberflächennahen Bereichen eine durch die erste Belichtung definierte und durch die Behandlung mit dem Agens ausgebildete chemische Struktur erzeugt, die als Kontaktmaske für den zweiten Belichtungsschritt dient. Damit ist es möglich, auch in dickeren Photolackschichten als bei der Einlagentechnik eine gute Auflösung zu erzielen. Mit den vorgeschlagenen oder im Ausführungsbeispiel genau definierten Photolack- und Agens-Zusammensetzungen ist eine Strukturierung mit tiefem UV-Licht denkbar und ermöglicht so die Erzeugung von Photoresiststrukturen im Halb-µm-Bereich.

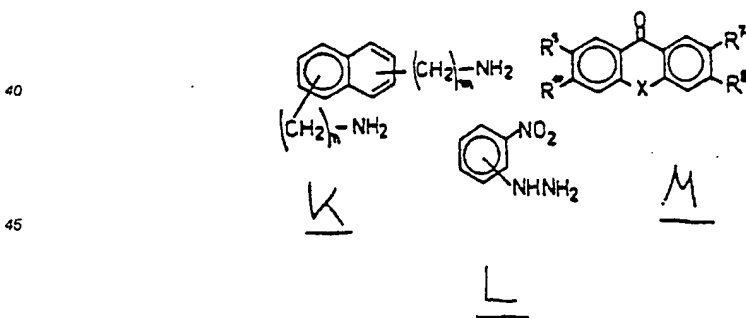
50

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer hochauflösten einlagigen Resiststruktur auf einem Substrat, bei dem

- a) auf dem Substrat 1 eine Schicht 2 eines Positivphotolacks aufgebracht wird, welcher ein für UV-Licht hinreichend transparentes Basispolymer und eine gut bleichende photoaktive Komponente aufweist
- b) die Photolackschicht 2 bildhaft strukturierend belichtet wird, wobei die Energie so gering gewählt wird, daß ein Polaritätswechsel bei den belichteten Flächen nur in den oberflächennahen Schichtbereichen

- 4 bewirkt wird,
- c) die belichtete Schicht mit einem Agens behandelt wird, welches zumindest eine Komponente enthält, die spezifisch in die belichteten oberflächennahen Bereiche 4 einzudringen vermag und ein UV-Lichtabsorber ist, und wobei diese oder eine weitere enthaltene Komponente multifunktionell ist und eine
- 5 Vernetzung der Photolackschicht in den belichteten Bereichen bewirkt,
- d) das Substrat bzw. die Photolackschicht 2 gegebenenfalls gespült und getrocknet wird,
- e) eine ganzflächige UV-Flutbelichtung durchgeführt wird, wobei die bereits vorher belichteten Bereiche mit der UV-absorbierenden Komponente als Kontaktmaske 6 dienen und die unter dieser Maske liegenden Schichtteile vor der Flutbelichtung schützen und bei dem schließlich
- 10 f) die Schicht in üblicher Weise entwickelt wird, wobei eine Resiststruktur mit steilen Flanken erhalten wird, die ein negatives Bild darstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Agens in wäßriger oder zumindest Wasser enthaltender Lösung oder Emulsion eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Agens eine wäßrig-alkoholische
- 15 Lösung ist.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Schicht 2 mit dem Agens unter bezüglich Atmosphäre und Druck normalen Bedingungen durchgeführt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 20 Behandlung gemäß Verfahrensschritt c) in einem Sprüh-, Puddle- oder Tauchentwickler erfolgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispolymer des Positiv-Photolacks reaktive Gruppen enthält, welche ausgewählt sind aus Anhydrid
- 25 und/oder Epoxid.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispolymer ein Copolymer von Maleinsäureanhydrid und Styrol ist.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Komponente des Agens Aminogruppen als reaktive Gruppen aufweist.
- 30 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-absorbierende Komponente und die vernetzende Komponente in einer zumindest bifunktionellen Verbindung realisiert sind.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Agens
- 35 verwendet wird, welches zumindest eine Komponente enthält, die einer der allgemeinen Strukturformeln K, L oder H gehorcht.



wobei m und n ganze Zahlen mit 0 m,n 10 darstellen, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für H oder elektronenziehende Gruppen wie z.B. -NO<sub>2</sub> oder -COOR stehen, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub> bedeuten und X für -S-, -NH-, -CH<sub>2</sub>- oder -O- steht.

FIG 1

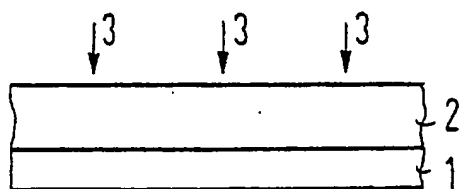


FIG 2

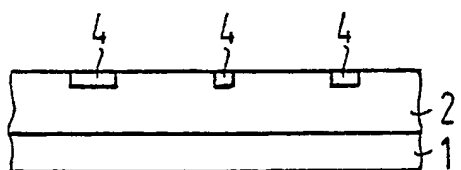


FIG 3

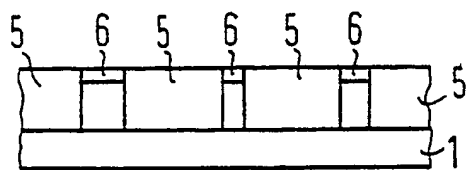
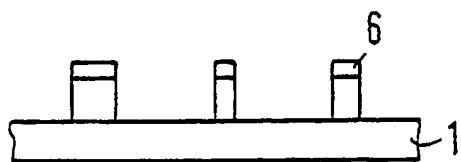


FIG 4







Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 394 738 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90106829.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: G03F 7/095, G03F 7/20

(22) Anmeldetag: 10.04.90

(30) Priorität: 24.04.89 DE 3913467

(4) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.90 Patentblatt 90/44

(94) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 27.03.91 Patentblatt 91/13

(71) Anmelder: Siemens Aktiengesellschaft  
Wittelsbacherplatz 2  
W-8000 München 2(DE)

(72) Erfinder: Sezi, Recai, Dr.-Ing.  
Weiherstrasse 14  
W-8551 Röttenbach(DE)  
Erfinder: Leuschner, Rainer, Dr. rer. nat.  
Buchenweg 2  
W-8521 Grossenseebach(DE)  
Erfinder: Sebald, Michael, Dr. rer. nat.  
Kirchensteig 3  
W-8521 Hessdorf(DE)  
Erfinder: Birkle, Siegfried, Dr. rer. nat.  
Veit-Stoss-Strasse 46  
W-8552 Höchstadt(DE)  
Erfinder: Ahne, Hellmut, Dr.  
Heideweg 7  
W-8551 Röttenbach(DE)

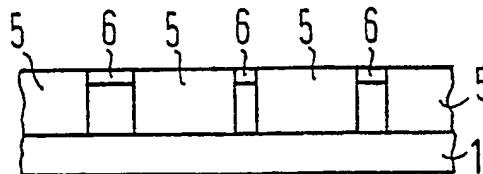
(54) Vereinfachtes Mehrlagenphotoresistsystem.

(57) Zur Erzeugung einer hochaufgelösten Photoresiststruktur wird ein vereinfachtes Mehrlagensystem vorgeschlagen, bei dem in einer Photolackschicht durch eine erste strukturierende Belichtung mit niedriger Lichtintensität und eine darauf folgende chemische Behandlung eine interne Maske für eine zweite Flutbelichtung gebildet wird. In den zuerst belichteten Bereichen wird durch Behandlung mit einem UV-Lichtabsorber eine Lichtundurchlässigkeit für die zweite Belichtung erreicht, während durch Behand-

lung mit einer multifunktionellen Komponente eine Vernetzung des Basispolymeren erreicht wird, die diese Bereiche gegenüber den im abschließenden Entwicklungsschritt eingesetzten Entwickler unlöslich macht. Das insgesamt einfach durchzuführende Verfahren erlaubt die Herstellung hochaufgelöster Photolackstrukturen mit senkrechten Flanken und hohem Aspektverhältnis.

EP 0 394 738 A3

### FIG 3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 6829

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |                             |  |
|---|---|-----------------------------|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X   | EP-A-0 282 201 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CORP.)<br>* das ganze Dokument *   | 1                           | G 03 F 7/20<br>G 03 F 7/095              |
| D,A   | EP-A-0 251 241 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINE CORPORATION)<br>* Seiten 2 - 4; Figuren 1-4 *  | 1,7,8                       |  |
| A   | SOLID STATE TECHNOLOGY. vol. 31, no. 6, Juni 1988, WASHINGTON US<br>& C. Stauffer: "Image Reversal Photoresist"<br>* das ganze Dokument * | 1,9                         |  |
| A   | US-A-3 264 104 (M.K. REICHEL)<br>* Anspruch 1 *   | 1,2                         |  |
|   |   |                             | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
|   |   |                             | G 03 F                                   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |                             |  |
| Recherchenort   |   | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer                                   |
| Den Haag  |   | 17 Dezember 90              | HAENISCH U.P.                            |
| <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A: technologischer Hintergrund<br/>O: nichtschrittliche Offenbarung<br/>P: Zwischenliteratur<br/>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br/>&amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> |   |                             |  |



US005529681A

## United States Patent

[19]

[11] Patent Number:

5,529,681

Reinecke et al.

[45] Date of Patent:

Jun. 25, 1996

[54] STEPPED MOULD INSERTS,  
HIGH-PRECISION STEPPED  
MICROSTRUCTURE BODIES, AND  
METHODS OF PRODUCING THE SAME

5,234,571 8/1993 Noeker ..... 205/70  
5,260,175 11/1993 Kowanz ..... 430/326

## FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0043458 1/1982 European Pat. Off. .  
0253066 1/1988 European Pat. Off. .  
0459665 12/1991 European Pat. Off. .

## OTHER PUBLICATIONS

IBM Technical Disclosure Bulletin, nr. 10, vol. 36, AN  
9310423, Oct. 1993.

[75] Inventors: Holger Reinecke, Dortmund; Arnd  
Rogner, Sprockhövel; Friedolin F.  
Nöker; Ulrich Sieber, both of  
Karlsruhe; Gerd Prüfer, Asslar; Helge  
Pannhoff, Dortmund; Uwe Brenk,  
Kämpfelbach, all of Germany

[73] Assignee: MicroParts Gesellschaft für  
Mikrostrukturtechnik mbH,  
Dortmund, Germany

Primary Examiner—Kathryn Gorgos  
Assistant Examiner—Brendan Mee  
Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Spivak, McClelland,  
Maier & Neustadt

[21] Appl. No.: 467,927

[57]

## ABSTRACT

[22] Filed: Jun. 6, 1995

## Related U.S. Application Data

[63] Continuation-in-part of Ser. No. 216,290, Mar. 23, 1994,  
abandoned.

The present invention concerns stepped mould inserts, a  
method of producing the same and high-precision stepped  
microstructure bodies moulded therewith. The present  
stepped mould inserts are of producing the same are  
more simple methods. The lithographically

[30] Foreign Application Priority Data

Mar. 30, 1993 [DE] Germany .....

[51] Int. Cl.<sup>6</sup> .....

[52] U.S. Cl. ....

[58] Field of Search .....

[56] References C.

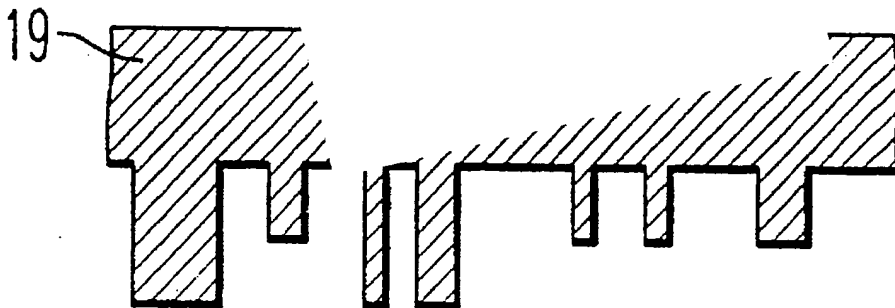
## U.S. PATENT DOCS

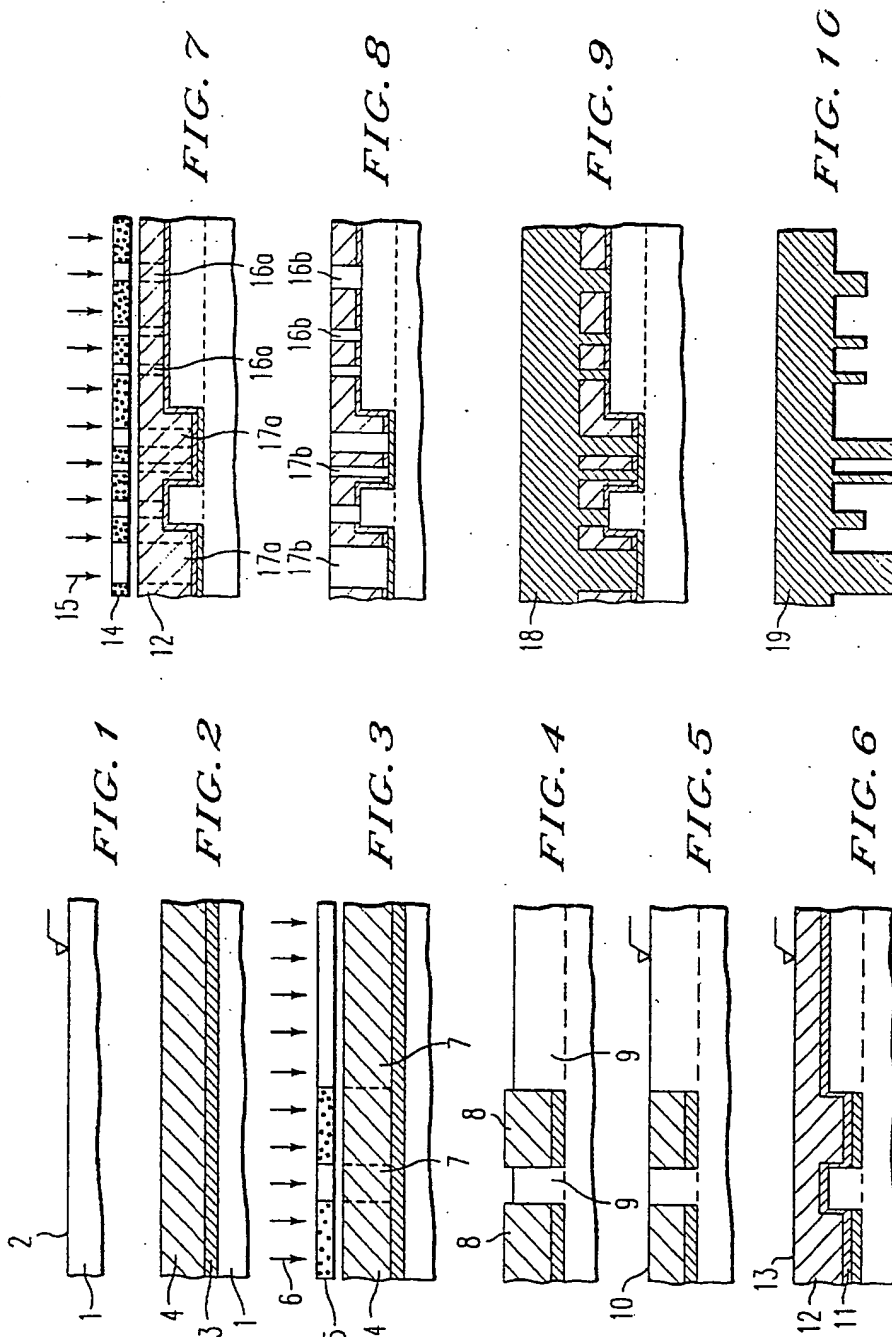
4,124,473 11/1978 Lehmann et al.  
4,351,653 9/1982 Becker .....  
5,190,637 3/1993 Guckel .....

STATE OF THE ART  
3D STRUCTURES, I.E.  
INTERCONNECTED CHANNEL  
STRUCTURES;

of producing the same are  
hods. The lithographically  
d resist layer, which are  
plate, are filled with metal.  
moved, down to a prede-  
es of the resist have been  
sired, this operation is  
The regions removed  
h metal, covered and  
providing a multistep  
microstructure bodies  
ced with the present

sets





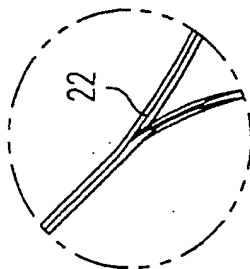


FIG. 11B

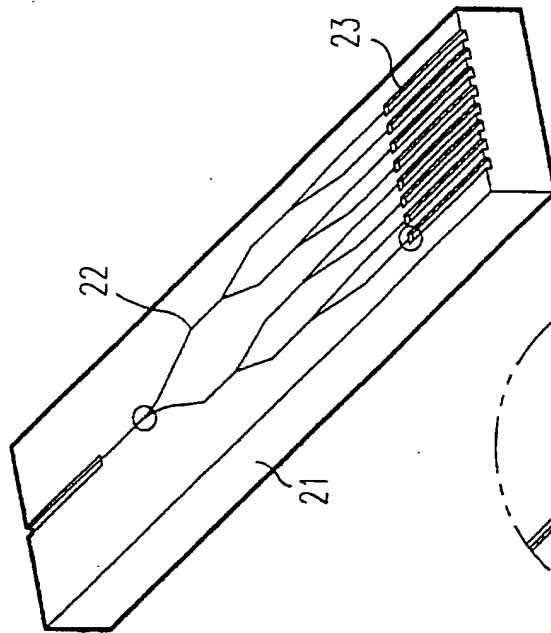


FIG. 11A

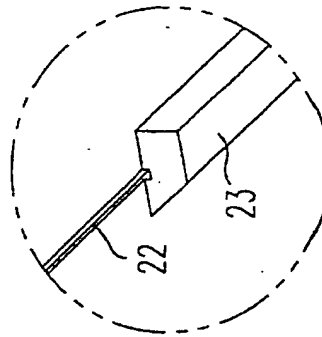


FIG. 11C

# STEPPED MOULD INSERTS, HIGH-PRECISION STEPPED MICROSTRUCTURE BODIES, AND METHODS OF PRODUCING THE SAME

This application is a Continuation-in-Part of application Ser. No. 08/216,290, filed on Mar. 23, 1994, now abandoned.

This application claims priority under 35 U.S.C. 119 to German Patent Application No. 43 10 296.4, filed in Germany on Mar. 30, 1993, which is incorporated herein by reference.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### 1. Field of the Invention

The present invention relates to stepped mould inserts with which stepped microstructure bodies are produced, and to methods of producing the stepped mould inserts and stepped microstructure bodies. One object of the present invention is to produce high-precision stepped microstructure bodies economically.

### 2. Discussion of the Background

Microstructure bodies produced by the LIGA method generally have microstructures having lateral dimensions in the micrometer range, accompanied by a height which may be several hundred micrometers. In general, the microstructure bodies are planar; i.e., the lateral dimensions of the microstructures are virtually constant over the entire height of the structure, and the side walls of the microstructures are parallel to one another.

For many applications, it is necessary to produce three-dimensional microstructures, but this is possible in this method using parallel irradiation only to a limited extent by inclining the specimen to the beam path.

Three-dimensional structures can in most cases be produced by a plurality of levels of planar structures having different structural height. This can be achieved by, for example, stepped construction on the baseplate.

According to EP 184 608, bodies having columnar microstructure can be produced, which have different heights in two regions. For this purpose, a layer of a plastic (resist material), the properties of which can be altered by X-ray radiation, is first partially irradiated with X-ray radiation through a patterned mask, in which process the entire thickness of the resist layer is penetrated by the X-ray radiation. The resist layer is then partially irradiated again with X-ray radiation through a second patterned mask, in which process the penetration depth of the radiation is less than the thickness of the resist layer and the irradiated regions are larger than in the case of the first irradiation. This process is in principle suitable for producing microstructure bodies having more than two different structural heights. A separate irradiation step is necessary for each structural height. For each irradiation step, use is made of a separate mask, which has to be positioned with high precision relative to the already irradiated regions of the resist layer. This appreciably increases the cost and noticeably decreases the yield. The precise step height, a smooth step level and a precise orthogonality with respect to the sides of the microstructure are difficult to establish.

EP 253 066 provides a method of producing microstructure bodies having regions with different structural heights. A resist layer is irradiated once through a single mask, the structure of which corresponds to the structure of the microstructure body (absorber structure) (X-ray depth lithogra-

phy). The mask is composed of a patterned layer which absorbs the X-ray radiation almost completely (total absorber layer), and at least a further patterned layer which only partly absorbs the X-ray radiation (partial absorber layer). The resist material is a plastic having a sharp lower limit dose (for example, polymethyl methacrylate). For the partial absorber layers, substances are used which have different absorptive powers within the wavelength range of the X-ray radiation used. The nature of the partial absorber materials, their respective layer thickness, the spectrum of the X-ray radiation used and the radiation dose have to be matched to the desired different structural heights of the microstructure body. This method requires extensive calculations. In the case of this method, too, the precision of the microstructure is limited.

DE 41 42 001.2 describes the production of stepped mould inserts by combining mechanical precision machining and X-ray lithography. Owing to the machining methods, a finite precision of the step dimensions (limited to more than 10 micrometers) is achievable, particularly in relation to the stepslope area and the step height.

U.S. Pat. No. 5,190,637 teaches a method for the formation of microstructures by multiple level deep X-ray lithography with sacrificial metal layers. At first the voids in an exposed and developed photoresist layer are filled with a primary metal by electrodeposition. After removal of the remaining parts of the resist layer the thus created voids are filled with a secondary metal. This layer consisting of two different metals is machined down to a predetermined thickness. This series of method steps is—optionally multiply—repeated. The masks used for exposing the resist layers have patterns different from each other. Finally, the secondary (sacrificial) metal is removed by an etchant which does not etch the primary metal. The microstructure body formed is composed of several layers of the primary metal, said layers being formed during several steps. An adhesion promotor is optionally applied. It is well known that a microstructure body formed by such method is sensitive to high thermal and mechanical stress.

U.S. Pat. No. 4,351,653 teaches a method for producing separating nozzle elements by lithographically structuring a resist layer and electroplating a metal in the developed layer. These steps are multiply repeated to achieve a predetermined height of said structure. Each resist layer is exposed using the same mask. The metallic microstructure body is composed of several layers of said metal. The variation in thickness of said metal layers is not of any importance. The metallic microstructure body obtained after a final machining step has the same thickness at any point, consequently such body has no steps. It is well known that even said microstructure body is sensitive to high thermal and mechanical stress.

In summary, stepped mould inserts have been produced using patterned irradiation masks having locally varying absorption of X-ray radiation. For this purpose, extensive calculations are necessary. Furthermore, a plurality of masks may be used consecutively, and the penetration depth of the X-ray radiation may change for each irradiation step. These masks have to be positioned with high precision.

Consequently, a simple method of producing high-precision stepped mould inserts with which high-precision stepped microstructure bodies can then be moulded is still felt.

## SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, one object of the present invention is to provide a method of producing high-precision stepped

mould inserts in a simple way, with which high-precision stepped microstructure bodies can then be moulded.

This object is achieved, according to the present invention, by a method of producing a stepped mould insert having lateral and vertical precision in the submicrometer region, and used for manufacturing of stepped microstructure bodies, consisting essentially of the steps:

- (A) applying a first resist layer to a flat and plane-parallel baseplate,
- (B) irradiating the first resist layer through a first patterned mask to produce one or more readily soluble regions and one or more sparingly soluble regions in said first resist layer,
- (C) dissolving or removing the readily soluble regions of said first resist layer,
- (D) depositing a first metal in the regions of the first resist layer corresponding to the readily soluble regions to a height greater than a third thickness, followed by mechanically removing a first thickness of said first metal and a second thickness of said first resist layer until said first metal and said first resist layer have said third thickness which is less than said original height of said first resist layer and less than the original height of said first metal to produce one or more steps,
- (E) dissolving or removing the sparingly soluble regions of the first resist layer,
- (F) applying a final resist layer over all of said steps,
- (G) irradiating the final resist layer through an aligned final mask to produce one or more readily soluble regions and one or more sparingly soluble regions in said final resist layer,
- (H) dissolving the readily soluble regions of the final resist layer,
- (I) depositing a second metal in the regions of the final resist layer corresponding to the readily soluble regions and covering all of said regions with a layer of said second metal of up to several millimeters in thickness without interruption of this deposition step,
- (J) removing the baseplate and the remaining regions of the final resist layer, thus obtaining the stepped mould insert the structure of which being complementary to the structure of the stepped microstructure body manufactured by use of said stepped mould insert.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

A more complete appreciation of the invention and many of the attendant advantages thereof will be readily obtained as the same becomes better understood by reference to the following detailed description when considered in connection with the accompanying drawings, wherein:

FIGS. 1 to 10 show sequential steps in the production of a two-step mould insert (depicted in all cases in cross-section) using a positive resist; and

FIG. 11 shows an oblique view of a moulded plastic microstructure body having two steps, useful in the production of 1x8 couplers for optical waveguide networks.

#### DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The flat and plane-parallel baseplate is preferably composed of an electrically conductive material, more preferably of a metal such as copper, steel, aluminum, or titanium. If necessary, the conductive baseplate is provided with a

resist adhesion layer. Alternatively, the baseplate may be made of an electrically nonconductive material. If necessary, the nonconductive baseplate is provided with an electroplating starter layer.

A first resist layer is applied to the baseplate to provide a step level in a manner conventional in lithography. The height of the first resist layer is higher than the step of the mould insert. The first resist layer is then irradiated through a mask, which is produced mechanically or lithographically. The structure of the mask is matched to the structure of the level.

The resist material used is either a positive resist (for example, poly(methyl methacrylate) (PMMA) (e.g., PLEXIT 60, manufactured by Röhm Chemische Fabrik) or a negative resist (for example, RAY-PN (AZ-PN), manufactured by Hoechst).

The irradiation step changes the solubility of the resist. In the case of a positive resist, the irradiated regions are more readily soluble than the unirradiated regions; in the case of a negative resist, the irradiated regions are less readily soluble than the unirradiated regions. In the present invention, the phrase "readily soluble region" refers to a region of a positive resist which has been irradiated and to a region of a negative resist which has not been irradiated. Similarly, the phrase "sparingly soluble region" refers to a region of a positive resist which has not been irradiated and to a region of a negative resist which has been irradiated.

Because of this solubility difference, the readily soluble regions of the resist can be dissolved with a solvent which selectively dissolves the readily soluble regions but does not appreciably dissolve the sparingly soluble regions. The sparingly soluble regions may be dissolved in a less selective, or stronger, solvent. The solubility of the resist relates to the action of a special solvent ("developer") under the chosen solution conditions.

After irradiating, the readily soluble regions of the resist layer are dissolved with a solvent ("developer"), and the solution is removed. For PMMA, for example, the GG developer disclosed in German patent application No. 30 39 110 is preferable. This developer contains, for example, from 50 to 70 percent by volume (vol-%) of ethylene glycol monobutyl ether, from 1 to 20 vol-% of monoethanolamine and from 5 to 30 vol-% of tetrahydro-1,4-oxazine, and is preferably applied at a temperature of from 20° to 50° C., more preferably at a temperature of from 20° to 38° C. For the negative resist AZ-PN, aqueous ammonium hydroxide solution is preferable as a developer, more preferably aqueous ammonium hydroxide solution having a concentration in the range of from 1 to 3 mol per liter. Other alkaline solutions having a concentration in the range of from 1 to 3 mol per liter (M) are also suitable for dissolving the readily soluble regions of the negative resist.

The plane structure of the additional level for the first step is consequently laid bare in the resist layer down to the conductive baseplate or the conductive electroplating starter layer.

The regions out of which the more readily soluble material of the resist layer has been dissolved, corresponding to the readily soluble regions of the first resist layer, are filled with a first metal by electroplating or by electroless plating. Gold, nickel, copper and alloys thereof are suitable for this purpose. The thickness of the metal deposited is preferably less than the thickness of the resist layer. A predetermined thickness of the electrodeposited, patterned first metal layer is obtained either by controlling the electric current and the duration of the deposition of the metal, or by initially

depositing the metal layer to a thickness greater than the thickness necessary for the first step level then mechanically removing the excess metal (just like the parts of the resist layer which have remained behind).

The spacing of this additional plane for the first step from the plane surface of the baseplate is achieved with a precision of  $\pm 0.5$  micrometer. This spacing corresponds to the height of the first step. Due to the high smoothness of this additional plane and the smoothness of the surface of the baseplate, the height of the step is also achieved with a precision of  $\pm 0.5$  micrometer. The sparingly soluble regions of the resist layer which have been left behind are dissolved out with a suitable solvent.

Further additional levels patterned in any desired way, and can be laid one on top of the other by repeating the method steps (A)-(E) described above with successive resist layers and if desired successive alternating metal layers. It is possible to achieve a precision in the lateral position of the individual layers with respect to one another in the micrometer range by lithography using aligned masks. In a preferred embodiment, the material of a successive resist layer is the same as the material of the preceding resist layer.

The entire thickness of each resist layer is preferably irradiated through a single patterned mask for each resist layer (for example, using X-ray radiation). The X-ray radiation is preferably the synchrotron radiation from an electron synchrotron having, for example, 2.3 GeV electron energy. The mask is aligned with respect to the structure already produced on the baseplate.

After the baseplate is provided with one or more additional patterned levels (or steps, respectively), the final resist layer is applied over all of the steps to a thickness which corresponds to the total height of the microstructure body to be moulded later. For this purpose, the surface of the final resist layer is, if necessary, removed by mechanical precision machining down to the desired height (also with a precision of  $\pm 0.5$   $\mu\text{m}$ ).

The final resist layer is irradiated through a final mask, which is applied in an aligned manner, and the readily soluble regions of the final resist layer are subsequently dissolved and removed in accordance with the methods described above for the first resist layer. In a preferred embodiment, the final resist layer is the second resist layer, and the material of the second resist layer is the same as the material of the first resist layer.

Finally, a final metal is deposited (for example, by electrodeposition or electroless depositing) in the regions corresponding to the readily soluble regions removed from the resist layer. Gold, nickel, copper and alloys thereof are suitable for this purpose.

After the structure has been completely filled with the final metal, further metal is deposited (for example, by electrodeposition or electroless depositing) in a coherent layer up to several millimeters thick, in order to hold the mould insert together and make it sufficiently rugged for the subsequent moulding of microstructure bodies. The metal deposited in the overgrowth (coherent) layer is essentially the same as the final metal used for filling the structure. The procedure in the present method of producing a stepped mould insert which results in filling in the spaces left by removing the readily soluble regions of the final resist layer and in forming the overgrowth layer is essentially a single depositing step without interruption.

When predetermining the thickness of the overgrowth layer, a compromise has to be made between mechanical ruggedness of the mould insert and the time required for the

electrodeposition of metal. If necessary, the external contour of the electrodeposited, cohesive metal layer is mechanically machined.

The baseplate is removed (preferably mechanically) by a cutting machining process, such as milling or sawing. If necessary, the baseplate may also be pulled off. However, the most preferable removal method is one in which no machining forces occur, such as, for example, by spark erosion or etching. Combinations of different removal methods are also suitable.

If necessary, the exposed regions of the electrodeposited metal which are situated at the level of the baseplate surface after the removal of the baseplate are mechanically retouched.

The parts of the nonconductive and conductive interlayers which have been left behind in the electrodeposited metal body are then removed. For this purpose, after the removal of the baseplate, an adhesive may be poured over the exposed layer. The adhesive entrains the adhering parts of the layers to be removed from the metal structure. The adhesive is then peeled off after curing. On the other hand, those parts of the resist layer left behind can be dissolved out (if necessary, after flood irradiation), and adhesive is then poured over the plate to entrain the parts of the layers to be removed, cured, and subsequently peeled off.

Furthermore, the layers to be removed can be dissolved out selectively, for which purpose solvents are used which are especially adapted to dissolving the resist layer; e.g., potassium hydroxide solution (preferably having a concentration of from 1 to 3M) or acetone. Alternatively, the temperature of the developer can be increased to achieve the same result. For example, the GG developer removes PMMA completely at temperatures above 38° C.

After all of the substances to be removed have been removed from the electrodeposited metal structure, the finished metal mould insert is available. The range of thickness for each of the resist layers and for each of the metal layers may be from 10 to 1000 micrometers, preferably from 20 to 500 micrometers. A suitable range of thickness for each of the steps may be from 1 to 1000 micrometers, preferably from 2 to 500 micrometers.

With the aid of the stepped mould insert, stepped plastic microstructure bodies are moulded by known methods. Suitable plastics for moulding including poly(methylmethacrylate), polyoxymethylene, polycarbonate, polyamide, heat-resistant and/or chemical-resistant plastics such as, for example, polyvinylidene fluoride (PVDF) or polyetheretherketone (PEEK). Additional materials suitable for moulding with the present stepped mould insert include powdered sintered materials, such as known metal oxide and/or nitride ceramics. If necessary or desired, the powdered sintered materials may be rendered plastically deformable by adding a known binder thereto.

The plastic or sintered material microstructures which are thereby produced, and which are complementary to the microstructure of the stepped mould insert, can be removed in a known manner from the mould insert, thus providing the stepped microstructure body. The stepped mould insert can be used repeatedly for moulding such microstructure bodies.

The moulded, stepped microstructure body may have differently moulded microstructures in both lateral dimensions and may have different or equal heights perpendicular to the lateral extensions, also in the micrometer range. The present microstructure body has at least one step in a one-piece body, and has lateral dimensions which change virtually abruptly, relative to the overall height of the microstructure body.



Accordingly, the present invention also encompasses a stepped microstructure body having lateral and vertical precision in the submicrometer region, produced by moulding a material with the present stepped mould insert, wherein the stepped microstructure body:

- (i) contains differently moulded microstructures having different or equal height;
- (ii) has at least one step in a one-piece body, and
- (iii) has lateral dimensions which change virtually abruptly, relative to the overall height of the microstructure body.

The moulded, stepped microstructure body may be composed of plastic, ceramic or sintered material, the stepped microstructure body being mechanically moulded and then removed from the mould insert. The present mould insert can be used repeatedly for moulding. Accordingly, the present invention also encompasses one or more stepped microstructure bodies made from a plastic, ceramic or sintered material, moulded with the present mould insert by a process comprising:

- (A) mechanically moulding the stepped microstructure body;
- (B) removing the microstructure body from the mould insert, and
- (C) moulding a second stepped microstructure body with the mould insert.

The process may be repeated as often as desired, as long as a desired level of precision is retained in the product microstructure bodies.

The moulded, stepped microstructure body may also be composed of metal, in which case the stepped microstructure body is moulded by electroplating or electroless plating. The mould insert may then be de-moulded or dissolved after moulding (as a dead mould).

Metallic mould inserts having suitable microstructure (for example, having conically extending walls or having a small aspect ratio) can be transformed into a complementary structure. The complementary structure may be composed, for example, of plastic or metal. To prepare a metal complementary structure, a relatively noble metal (such as gold or platinum) is electrodeposited or electrolessly deposited in a mould insert made of a relatively base metal (for example, copper or nickel). The relatively noble metal may be deposited up to the height of the surface of the baseplate originally present. Alternatively, further metal may be deposited to a thickness greater than the height of the surface of the baseplate, and thus, be allowed to overgrow the microstructure. The mould insert can then be de-moulded from the complementary structure. In this case, the mould insert can be used repeatedly. If de-moulding is not possible, the mould insert may be dissolved after moulding (as a dead mould).

In the moulding of a microstructure body by means of the mould insert, the structure of the microstructure body is complementary to the structure of the mould insert. In the moulding of a microstructure body by means of a complementary structure, the structure of the microstructure body corresponds to the structure of the mould insert.

The present method may comprise, inter alia, all the steps of the LIGA method. The LIGA method comprises the fundamental steps of lithographing and galvanically depositing metal and moulding. Lithography and galvanic deposition of metal are primarily directed toward fabrication of a mould insert. The microstructure bodies are preferably obtained by moulding, using a microstructured metal mould insert.

The present method, the stepped mould inserts produced therewith and the present moulded, stepped microstructure bodies have the following advantages:

- (1) The lateral precision of the steps patterned by X-ray lithography and the vertical precision of the step height are in the submicrometer range.
  - (2) The positional precision of the individual levels with respect to one another is in the submicrometer to micrometer range, depending on alignment expenditure.
  - (3) The stepped mould insert is extremely true to size because it is built up on a solid baseplate during each of the method steps.
  - (4) The method of producing the stepped mould insert has little susceptibility to errors, and the proportion of rejects during manufacture is low.
  - (5) The surfaces present in the subsequent moulding are produced lithographically in the resist layer. As is known, such surfaces have a very low peak-to-valley height. The base and additional levels produced by mechanical precision machining also have a low peak-to-valley height, when the machining comprises polish milling.
  - (6) The additional levels are produced in advance, and their height position is controllable and reworkable in all cases, both additively (by further metal deposition) and subtractively (by removal).
  - (7) Machines having high reproducibility and high dimensional accuracy are used for the surface machining of the additional levels on the baseplate.
  - (8) The stepped mould insert is produced by electrodeposition of metal without interruption.
  - (9) The microstructure body obtained by the method according to the invention is very stable against high thermal and mechanical stress owing to the fact that the metal is deposited in and overgrown on a stepped resist structure in essentially a single depositing step without interruption. Said microstructure body is suitable as stepped mould insert for moulding a large number of stepped complementary structured microstructure bodies of high precision.
- Other features of the present invention will become apparent in the course of the following descriptions of exemplary embodiments which are given for illustration of the invention, and are not intended to be limiting thereof.

#### EXAMPLE

The present invention is explained in greater detail with reference to FIGS. 1 to 11. FIGS. 1 to 10 show the production of a two-step mould insert (depicted in all cases in cross-section) using a positive resist.

The baseplate (1) is composed of copper and has a flat surface (2). The copper plate may also have a surface plane-parallel with respect to its lower side. An adhesion layer (3) is first applied to the surface (2), and a layer (4) of a first X-ray resist (for example, of poly(methyl methacrylate)) is applied to the top of the adhesion layer. The first resist layer (4) is thicker than the height of the step envisaged. The first X-ray mask (5) (for example, produced by lithography and mechanical electroforming) has regions which (a) are transparent to X-ray radiation and (b) have a structure corresponding to the desired structure of the more highly situated additional level.

The resist layer (4) is irradiated with synchrotron radiation (6) through the X-ray mask. In this process, the irradiated regions (7) of the first resist layer become soluble. These regions are dissolved out using the GG developer at

a temperature of 25° C. The developer was removed by rinsing with deionized water. The baseplate and remaining first layer were dried under reduced pressure (for 100–300 mbar).

Copper is electrodeposited in the regions dissolved out of the first resist layer. As shown in FIG. 4, the copper layer (9) is preferably somewhat thinner than the thickness of the first resist layer (8) left behind, but somewhat thicker than the desired final thickness of the metal layer, the first resist layer. The layer of resist and copper is removed by a polish milling machine to the desired step height (10) with the specified accuracy (for example,  $\pm 0.5 \mu\text{m}$ ; see FIG. 5).

Those parts (8) of the first resist layer left behind are dissolved out. A further adhesion layer (11) and a second (and in this case, final) resist layer (12) are applied to the patterned copper layer, over the adhesion layer (3). The material of the second resist layer is the same as the material of the first resist layer. The second resist layer (12) is removed mechanically to the desired height (13) with the specified precision (for example,  $1 \mu\text{m}$ ).

A second (and in this case, final) X-ray mask (14), which is patterned differently from the pattern of the first mask (5) in accordance with the structure to be produced on the first and second levels, is arranged in an aligned manner over the free side of the second resist layer (12). The second resist layer (12) is irradiated through the second mask (14) with synchrotron radiation (15). The regions (16a) which have become readily soluble above the second level and those (17a) above the first level are dissolved out. The readily soluble regions of the second resist layer as well as of the first resist layer are removed by the same process using the same solvent as was used for the readily soluble regions of the first resist layer. As a result of this dissolution process, trenches (16b) and (17b) of suitable shape and size are produced.

The height of the trenches is established by introducing metallic interlayers. The trenches are filled with a metal (18) (for example, nickel), then covered with a metal layer. The baseplate, including the steps, is then removed (mechanically and/or chemically), and the residues of the adhesion layers and of the second resist layer (12) are dissolved out by the same process as for the first and second resist layers.

Plastic microstructure bodies are moulded with the microstructured metal body (19) (for example, of nickel) as the mould insert. The precision of said microstructure bodies is in the micrometer to submicrometer range for (A) the arrangement of the structures in the two levels and (B) in the spacing of the levels. The shrinkage occurring during moulding with plastics is accounted for in producing the mould insert.

FIG. 11 shows an oblique view, as an example, of a moulded plastic microstructure body (21) having two steps for producing  $1 \times 8$  couplers for optical waveguide networks. In the upper level, the trenches (22) are preforms for integrated optical waveguides. The trenches (22) are, for example,  $9 \mu\text{m}$  wide and  $7 \mu\text{m}$  deep. In the lower level, ends of the waveguide fibers to be coupled are precisely introduced into the guide trenches (23), in which these fiber ends are permanently fixed. The guide trenches (23) are, for example,  $66 \mu\text{m}$  deep,  $125 \mu\text{m}$  wide and about  $5 \text{ mm}$  long.

The spacing between the two levels (from the floor of the guide trench to the floor of the waveguide preform trench)

is, for example,  $(59.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ , and can be produced and reproduced precisely by the present method.

The perpendicular plane in the center of the guide trench is displaced by less than  $0.5 \mu\text{m}$  with respect to the perpendicular plane in the center of the associated waveguide preform trench.

Details relating to the manufacture of such integrated optical components are provided, for example, in DE 42 17 526.7.

Obviously, numerous modifications and variations of the present invention are possible in light of the above teachings. It is therefore to be understood that within the scope of the appended claims, the invention may be practiced otherwise than as specifically described herein.

What is claimed as new and is desired to be secured by Letters Patent of the United States is:

1. A method of producing a stepped mould insert having lateral and vertical precision in the submicrometer region, and used for manufacturing of stepped microstructure bodies, consisting essentially of the steps:

- (A) applying a first resist layer to a flat and plane-parallel baseplate,
  - (B) irradiating the first resist layer through a first patterned mask to produce one or more readily soluble regions and one or more sparingly soluble regions in said first resist layer,
  - (C) dissolving or removing the readily soluble regions of said first resist layer,
  - (D) depositing a first metal in the regions of the first resist layer corresponding to the readily soluble regions to a height greater than a third thickness, followed by mechanically removing a first thickness of said first metal and a second thickness of said first resist layer until said first metal and said first resist layer have said third thickness which is less than said original height of said first resist layer and less than the original height of said first metal to produce one or more steps,
  - (E) dissolving or removing the sparingly soluble regions of the first resist layer,
  - (F) applying a final resist layer over all of said steps,
  - (G) irradiating the final resist layer through an aligned final mask to produce one or more readily soluble regions and one or more sparingly soluble regions in said final resist layer,
  - (H) dissolving the readily soluble regions of the final resist layer,
  - (I) depositing a second metal in the regions of the final resist layer corresponding to the readily soluble regions and covering all of said regions with a layer of said second metal of up to several millimeters in thickness without interruption of the deposition step, and
  - (J) removing the baseplate and the remaining regions of the final resist layer, thus obtaining the stepped mould insert the structure of which being complementary to the structure of the stepped microstructure body manufactured by use of said stepped mould insert.
2. The method of claim 1, wherein said baseplate is conductive, and said method, prior to said applying step (A), further consists essentially of:

(A') providing an adhesion layer to the first resist layer.

3. The method of claim 1, wherein said baseplate is nonconductive, and said method, prior to said applying step (A), further consists essentially of:

## 11

- (A') providing said baseplate with an electroplating starter layer.
4. The method of claim 1, wherein said depositing step (D) consists essentially of electrodepositing or electrolessly depositing said first metal.
5. The method of claim 1, wherein said depositing step (I) consists essentially of:
- electrodepositing or electrolessly depositing said second metal.
6. The method of claim 1, further consisting essentially of, prior to said applying step (F):

## 12

- (F') applying a resist adhesion layer, an electroplating starter layer, or both, over all of said steps.
7. The method of claim 1, consisting essentially, after said dissolving step (E) and prior to applying said step (F), of the step:
- (L) repeating each of steps (A), (B), (C), (D) and (E), wherein each resist layer is applied to a stepped structure, and in each irradiation step several structure levels are structured at the same time.

\* \* \* \* \*